



I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated

Japanese Patent Laid-Open No. 9-115715

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: June 24, 2002

Ikuzo Tanaka

Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

Japanese Patent Laid-Open No. 9-115715

Date of Publication: May 2, 1997

Application No. 8-145006

Filing Date: May 15, 1996

Priority No. 7-227183

Priority Date: August 11, 1995

Priority Country: Japan

International Classification: H01F 1/11; C01G 49/00, C04B 35/26;

G11B 5/706; H01F 1/113

Applicant: TDK CORP.

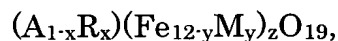
Inventor: Hitoshi Taguchi, Kenichiro Suwa, Taku Takeishi

TITLE OF THE INVENTION

MAGENT POWDER, SINTERED MAGNET, BONDED MAGNET
AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Claims

1. A magnetic powder having a hexagonal magnetoplumbite ferrite main phase represented by the following general formula:



wherein A is at least one element selected from the group consisting of Sr, Ba, Ca and Pb, R is at least one element selected from the group consisting rare earth elements (including Y) and Bi, La is an indispensable element, M is at least one element selected from the group consisting of Zn and Cd, and x, y and z are molar ratios meeting the following conditions:

$$0.04 \leq x \leq 0.45,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.45, \text{ and}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-115715

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

H01F 1/11

C01G 49/00

C04B 35/26

G11B 5/706

H01F 1/113

H01F 10/20

(21)Application number : 08-145006

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 15.05.1996

(72)Inventor : TAGUCHI HITOSHI

SUWA KENICHIRO

TAKEISHI TAKU

(30)Priority

Priority number : 07227183 Priority date : 11.08.1995 Priority country : JP

(54) MAGNET POWDER, SINTERED MAGNET, BONDED MAGNET AND
MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ferrite magnet having high residual magnetic flux density and high maximum energy product, and magnetic recording medium having high residual magnetic flux density, by increasing saturation magnetization of M type ferrite.

SOLUTION: A magnetic powder has the main phase of hexagonal system magnetoplumbite ferrite which is expressed by the formula; $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$ (A is one or more kinds out of Sr, Ba, Ca and Pb, R is one or more kinds out of rare earth elements (Y is included) and Bi (La is inevitable), M is one or more kinds out of Zn and Cd, and x, y and z are molar ratio and $0.04 \leq x \leq 0.45$, $0.04 \leq y \leq 0.45$ and $0.07 \leq z \leq 1.2$). By sintering the magnetic powder, a sintered magnet is obtained, and magnetic recording medium containing the magnetic powder is obtained.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-115715

(43)公開日 平成9年(1997)5月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/11			H 0 1 F 1/11	B
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
C 0 4 B 35/26			G 1 1 B 5/706	
G 1 1 B 5/706			H 0 1 F 10/20	
H 0 1 F 1/113			C 0 4 B 35/26	Z

審査請求 有 請求項の数12 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-145006	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成8年(1996)5月15日	(72)発明者	田口 仁 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-227183	(72)発明者	諏訪 建一郎 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(32)優先日	平7(1995)8月11日	(72)発明者	武石 卓 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 磁石粉末、焼結磁石、ボンディッド磁石および磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 M型フェライトの飽和磁化を高めることにより、従来は達成不可能であった高い残留磁束密度および高い最大エネルギー積を有するフェライト磁石を提供する。また、高い残留磁束密度を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 式 $A_{1-x} R_x (Fe_{12-y} M_y)_z O_{19}$

(Aは、Sr、Ba、Ca、Pbの1種以上、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiの1種以上(La必須)、MはZnおよびCdの1種以上、x、y、zはモル比であり、 $0.04 \leq x \leq 0.45$ 、 $0.04 \leq y \leq 0.45$ 、 $0.7 \leq z \leq 1.2$)で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末。この磁石粉末を焼結した焼結磁石。この磁石粉末を含有する磁気記録媒体。前記六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$

(上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であり、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含み、MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素であり、x、yおよびzはモル比を表わし、

$0.04 \leq x \leq 0.45$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.45$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である)で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末。

【請求項2】 $0.8 \leq x/y \leq 1.5$

である請求項1の磁石粉末。

【請求項3】 前記R中においてLaの占める割合が40原子%以上である請求項1または2の磁石粉末。

【請求項4】 B_2O_3 を0.5重量%以下含む請求項1～3のいずれかの磁石粉末。

【請求項5】 飽和磁化が72emu/g以上である請求項1～4のいずれかの磁石粉末。

【請求項6】 平均粒径が1μm以下である請求項1～5のいずれかの磁石粉末。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかの磁石粉末を焼結した焼結磁石。

【請求項8】 残留磁束密度が4.5kG以上である請求項7の焼結磁石。

【請求項9】 平均結晶粒径が1μm以下である請求項7または8の焼結磁石。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかの磁石粉末を含むボンディッド磁石。

【請求項11】 請求項1～6のいずれかの磁石粉末を含む磁気記録媒体。

【請求項12】 式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$

(上記式において、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であり、Rは、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含み、MはZnおよびCdから選択される少なくとも1種の元素であり、x、yおよびzはモル比を表わし、

$0.04 \leq x \leq 0.45$ 、

$0.04 \leq y \leq 0.45$ 、

$0.7 \leq z \leq 1.2$

である)で表わされる六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する磁石粉末と、この磁石粉末を焼結した焼結磁石と、前記磁石粉末をそれ

ぞれ含むボンディッド磁石および磁気記録媒体と、六方晶マグネトプランバイト型フェライト相を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体とに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化物永久磁石材料には、マグネトプランバイト型(M型)の六方晶系のSrフェライトまたはBaフェライトが主に用いられており、これらの焼結磁石やボンディッド磁石が製造されている。

【0003】磁石特性のうち重要なものとしては、残留磁束密度(Br)と固有保磁力(HcJ)とが挙げられる。

【0004】Brは、磁石の密度およびその配向度と、その結晶構造で決まる飽和磁化($4\pi I_s$)とで決定され、

$Br = 4\pi I_s \times \text{配向度} \times \text{密度}$

で表わされる。M型のSrフェライトやBaフェライトの $4\pi I_s$ は約4.65kGである。密度と配向度とは、最も高い値が得られる焼結磁石の場合でもそれぞれ98%程度が限界である。したがって、これらの磁石のBrは4.46kG程度が限界であり、4.5kG以上の高いBrを得ることは、従来、実質的に不可能であった。

【0005】一方、HcJは、 $4\pi I-H$ ヒステリシス曲線とH軸との交点であり、 $H_A \times f_c$ に比例する。 H_A ($=2K_1/I_s$)は異方性磁場であり、 f_c は単磁区粒子比率である。なお、 K_1 は異方性定数であり、 I_s と同様に結晶構造で決まる値である。ここで、単磁区粒子となる臨粒径(dc)は、

$dc = 2(k \cdot T_c \cdot K_1 / a)^{1/2} / I_s^2$

である。なお、kはボルツマン定数、 T_c はキュリー温度、aは鉄イオン間距離である。大きなHcJを得るためには、上記dc以下の粒径まで粒子を微細化して、単磁区粒子の比率を増大させることが重要になる。

【0006】B-Hヒステリシス曲線とH軸との交点であるHcBを用いると、磁石の最大エネルギー積(BH)maxは、理想的には $HcB > Br/2$ のときに最高値 $Br^2/4$ が得られる。なお、B-H曲線と $4\pi I-H$ 曲線とは、 $B = H + 4\pi I$ によって関係づけられる。したがって、高い(BH)maxを得るためには、Brを少しでも高めると同時に少なくともBr/2以上のHcB(HcJ)を得ることが必要である。例えば、Br=4.6kGの場合には、 $HcJ > 2.3 \text{ kOe}$ であることが必要となる。このため、フェライト磁石のHcJは、実用的には最低2kOe以上、大きな逆磁界がかかるモーター等の用途では、好ましくは3kOe以上が必要とされる。従来、HcJを3kOe以上とすることは比較的容易であったが、Brは上述したように4.46kG程度が限界であったため、(BH)maxも最大4.5～4.7MGOe程度であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、M型フェライトの飽和磁化を高めることにより、従来のM型

SPECIFICATION

Title of the Invention

METHOD FOR PRODUCING FERRITE MAGNET

5 Claims

1. A method for producing a ferrite magnet having a basic composition represented by the following general formula:

$(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ by atomic ratio,

wherein A is at least one of Sr and Ba, R is at least one element selected

10 from the group consisting of La, Nd and Pr, La being an indispensable element, M is at least one element selected from the group consisting of Mn, Co, Ni and Zn, and x, y and n are numbers meeting the following conditions:

$0.05 \leq x \leq 0.5,$

15 $[x/(2.4n)] \leq y \leq [x/(1.6n)],$ and

$5.4 \leq n \leq 6.0,$

said method using a hydroxide, a carbonate or a salt of organic acid of La as a raw material for supplying La.

2. A method for producing a ferrite magnet having a basic

20 composition represented by the following general formula:

$(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ by atomic ratio,

wherein A is at least one of Sr and Ba, R is at least one element selected

from the group consisting of La, Nd and Pr, La being an indispensable

element, M is at least one element selected from the group consisting of

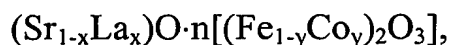
25 Mn, Co, Ni and Zn, and x, y and n are numbers meeting the following

Operative Embodiments for Practicing the Invention

The present invention will be described in detail below referring to
EXAMPLES.

[EXAMPLE 1]

5 SrCO_3 , Fe_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ (hydroxide) and Co_3O_4 (oxide) were
formulated to provide a basic composition represented by the following
formula:



wherein $n = 5.9$, $x = 2ny$, and $x = 0.15$, wet-mixed, and then calcined at

10 1200°C for 2 hours in the air. The calcined powder was coarsely
pulverized in a dry state by a roller mill, and then finely pulverized in a wet
state by an attritor to produce a slurry containing fine powder of $0.7\text{-}0.8\ \mu\text{m}$
in average diameter. On this occasion, added at an early stage of the
pulverization of each coarse powder were 0.50 weight % of SrCO_3 , 0.80
15 weight % of CaCO_3 and 0.45 weight % of SiO_2 , based on the weight of the
coarse powder. The resultant fine powder slurry was wet-molded in a
magnetic field of 10 kOe, and each of the resultant green bodies was
sintered at $1180\text{-}1230^\circ\text{C}$ for 2 hours. Each of the resultant sintered bodies
was machined to a shape of about $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ to measure
20 magnetic properties by a B-H tracer.

As COMPARATIVE EXAMPLE, a ferrite composition in which $n =$
 6.0 and $x = 0$ (La and Co: not added), and $x = 0.15$ in the above basic
composition using La_2O_3 (oxide) and Co_3O_4 (oxide) was calcined in the
same manner. The results are shown in Table 1. Incidentally, in Table 1,

25 Br is residual magnetic flux density, iH_c is coercivity, and H_k is a value of

H when the M value becomes 95% of the Mr (Br) value at a position in the second quadrant of a M (magnetization) – H (intensity of magnetic field) hysteresis curve. A value of H_k/iH_c represents the squareness ratio of the above hysteresis curve, and it seems that the value per se represents not
5 only practically a important magnetic property but also is a barometer showing the uniformity of the distribution of La and Co elements in the sintered body.

It is appreciated from the comparison between Comparative Example B and Example A in Table 1 that when $\text{La}(\text{OH})_3$ was used in place
10 of conventional La_2O_3 as a method of adding the La element, Br and iH_c were improved, particularly, the H_k/iH_c value showing a squareness ratio was remarkably improved. As shown in this EXAMPLE, it is clear that the method according to the present invention is advantageous over the conventional methods.

[0008]

Table 1

No.	x	La	Co	Sintering Temp. (°C)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
Com.	0.00	-	-	1200	4115	3505	95.7
Ex.				1210	4155	3395	96.1
A				1220	4185	3330	97.3
Com.	0.15	La ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	1210	4210	4395	90.6
Ex.				1220	4245	4350	91.0
B				1230	4270	4155	92.3
Ex.	0.15	La(OH) ₃	Co ₃ O ₄	1210	4225	4430	94.2
A				1220	4265	4380	94.8
				1230	4285	4185	95.3
Ex.	0.15	La ₂ O ₃	Co(OH) ₂	1210	4215	4435	93.9
B				1220	4260	4385	94.8
				1230	4280	4210	95.0

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$
 (ここで A は Sr、Ba のうち少なくとも 1 種以上、R は La、Nd、Pr のうち少なくとも 1 種以上であって La を必ず含む、M は Mn、Co、Ni、Zn のうち少なくとも 1 種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x / (2.4n)\} \leq y \leq \{x / (1.6n)\}$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有するフェライト磁石の製造方法において、La 原料として La の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項 2】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$
 (ここで A は Sr、Ba のうち少なくとも 1 種以上、R は La、Nd、Pr のうち少なくとも 1 種以上であって La を必ず含む、M は Mn、Co、Ni、Zn のうち少なくとも 1 種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x / (2.4n)\} \leq y \leq \{x / (1.6n)\}$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有するフェライト磁石の製造方法において、Co 原料として Co の水酸化物あるいは炭酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項 3】 混合、仮焼、粗粉碎、微粉碎、成形、焼成、加工からなる請求項 1 あるいは 2 記載のフェライト磁石の製造方法において、上記 La および / または Co 原料を微粉碎時に添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

混合 → 仮焼 → 粉碎 → 成形 → 焼結 → 加工

添加することができる。即ち、La および Co 元素の化合物は上記工程の混合段階で加えた方が仮焼と焼結の 2 回の高温加熱過程を経ることになり、固体拡散が進行してより均一な組成物が得られる。しかしながら上記の混合時添加方式はロットの区分けなどの観点より量産的には好ましくない場合がある。その場合は上記標準製造工程の粉碎段階で La および / または Co の前記化合物を添加することにより、本発明によるフェライト磁石の組成物にすることによっても、本発明の効果を実質的に損なうことはない。むしろ本発明に関わる La あるいは Co 化合物を用いる効果は、相対的にはこの粉碎時添加方式の場合に顕著である。それは粉碎時添加方式の場合には、高温加熱過程を経るのは一回（焼結）のみのため、従来の酸化物添加に比し水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩の良好な反応性の効果が顕著に現れるためである。

また上記 La および / または Co の水酸化物を添加する場合、粉末として添加する替わりに、例えば CoCl_2 水溶液中にフェライト原料粉末を分散させその後 NaOH あるいは NH_4OH などのアルカリ物質を加えて、La および / または Co の水酸化物を形成せしめることにより、La および / または Co の水酸化物を添加することも可能であり、本発明の効果を損なうものではない。

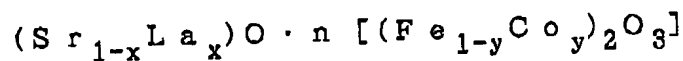
【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の詳細を実施例によりに説明する。

(実施例 1)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ (水酸化物) および Co_3O_4 (酸化物) を下記の化学式において、 $n = 5.9$ 、 $x = 2ny$ 、 $x = 0.15$ になるよう配合し、湿式にて



混合した後、 1200°C で 2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、焼結助剤として、 SrCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 を粉碎粉に対する重量比でそ

れぞれ 0.50%、0.80% および 0.45% 粉碎初期に添加した。このスラリーを 10 kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を 1180 ~ 1230 °C の温度範囲で 2 時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 10 x 10 x 20 mm の形状に加工し、B-H トレーサーにより磁石特性を評価した。また比較例として、 $x = 0$ (La および Co 無添加) および $x = 0.15$ で La_2O_3 (酸化物) および Co_3O_4 (酸化物) を用いたものを同様な方法で仮焼した。結果を表 1 に示す。なお表 1 において、 B_r は残留磁束密度、 iH_c は保磁力、 H_k は M (磁化) - H (磁界の強さ) ヒステレシス曲線の第 2 象限において M 値が $M_r (= B_r)$ 値の 95% になるときの H 値である。 H_k / iH_c 値は上記ヒステレシス曲線の角形性を表す値であり、その値自身が実用上の重要な磁気的特性であるのみならず、焼結体における La および Co 元素分布の均一性の指標と考えられるものである。

表 1 における比較例 B と実施例 A の比較により La 元素の添加方法として従来の La_2O_3 の代わりに $\text{La}(\text{OH})_3$ を用いることにより B_r および iH_c が向上し、特に角形性を示す H_k / iH_c 値が顕著に向上することがわかる。本実施例に示したごとく、従来方法に比して本発明による製造方法の優位性は明らかである。

【 0 0 0 8 】

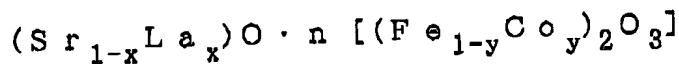
【表 1】

No.	x	La	Co	焼結温度 (°C)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
比較例 A	0.00	—	—	1200	4115	3505	95.7
				1210	4155	3395	96.1
				1220	4185	3380	97.3
比較例 B	0.15	La ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	1210	4210	4395	90.6
				1220	4245	4350	91.0
				1230	4270	4155	92.3
実施例 A	0.15	La(OH) ₃	Co ₃ O ₄	1210	4225	4480	94.2
				1220	4265	4380	94.8
				1230	4285	4185	95.8
実施例 B	0.15	La ₂ O ₃	Co(OH) ₂	1210	4215	4485	93.9
				1220	4260	4385	94.8
				1230	4280	4210	95.0

【 0 0 0 9 】

(実施例 2)

SrCO₃、Fe₂O₃、La₂O₃(酸化物)およびCo(OH)₂(水酸化物)を下記の化学式において、 $n = 5.9$ 、 $x = 2ny$ 、 $x = 0.15$ になるよう配合し、湿式にて



混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が0.8μmの微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、焼結助剤として、SrCO₃、CaCO₃およびSiO₂を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.50%、0.80%および0.45%粉碎初期に添加した。このスラリーを10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を1180～1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁石特性を評価した。結果を表1の実施例Bに示す。表1における比較例Bと実施例Bの比較によりCo元